

27.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

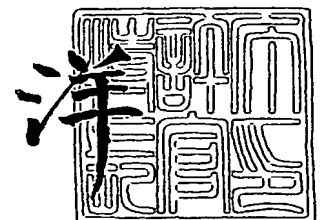
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 0 1 9 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 0 1 9 9]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 1 3 2 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031094
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 71/12
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内
 【氏名】 吉田 和郎
【特許出願人】
 【識別番号】 0000000033
 【氏名又は名称】 旭化成株式会社
 【代表者】 蛭田 史郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011187
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) ポリフェニレンエーテルおよび (B) スチレン系樹脂を含有し、且つ該 (B) スチレン系樹脂が 1, 4-シス結合を 90% 以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを少なくとも含むスチレン系樹脂であるポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法であって、第 1 工程において、(A) ポリフェニレンエーテルと、(B 1) 非水素添加のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを除く上記スチレン系樹脂の一部または全部とを熔融混練した後、さらに、第 2 工程において、(B 2) 1, 4-シス結合を 90% 以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを含む残りのスチレン系樹脂を熔融混練することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

(B) スチレン系樹脂が、全二重結合の 5~70% が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンと、1, 4-シス結合を 90% 以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンとを含有するスチレン系樹脂であって、第 1 工程において、(A) ポリフェニレンエーテルと、(B 1) 全二重結合の 5~70% が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン全量を含むスチレン系樹脂とを熔融混練することを特徴とする請求項 1 記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

第 2 工程において熔融混練する (B 2) 1, 4-シス結合を 90% 以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン全量を含む残りのスチレン系樹脂が、1, 4-シス結合を 90% 以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン、または該ゴム変性ポリスチレンおよび単独スチレン重合体である請求項 2 記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

第 1 工程において、更に (C) リン系難燃剤を、(A) ポリフェニレンエーテルと (B 1) スチレン系樹脂の合計量 100 重量部に対して 1~80 重量部添加することを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

第 2 工程において、更に (C) リン系難燃剤および／またはその他の添加剤を加えることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

(C) リン系難燃剤としてホスファゼン化合物を用いることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

第 2 工程において、更にポリオレフィン系重合体 0.1~5 重量部を添加することを特徴とする請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

第 2 工程において、更にスチレン-ブタジエンブロック共重合体もしくはスチレン-イソブレンブロック共重合体の水素添加物 0.1~5 重量部を添加することを特徴とする請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

第 1 工程の熔融混練後、中間原料ペレットを製造し、該中間原料ペレットを第 2 工程の熔融混練に用いることを特徴とする請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1~9 に記載のいずれかの製造方法によって得られたポリフェニレンエーテル樹脂

組成物。

【請求項 1 1】

1, 4-シス結合を 9 0 % 以上有するポリブタジエンに由来するガラス転移温度が - 8 5 ℃ 以下である請求項 1 0 に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法および該方法で得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、安価で、かつ優れた性能を有するポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法及び該方法で得られる樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂とをベースとする混合樹脂（以下、変性PPEと記述する。）は、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との混合比率により、スチレン系樹脂単独からポリフェニレンエーテル単独までの範囲で任意の耐熱性を有し、電気特性、寸法安定性、耐衝撃性、耐酸性、耐アルカリ性、低吸水性、低比重等の優れた特性を有する。また、変性PPE樹脂は、有害性が問題とされているハロゲン系化合物および三酸化アンチモンを用いずに難燃化が可能であり、環境や安全衛生面にも優れ、さらに、無機充填剤、無機補強剤を添加することで高強度、高剛性、高耐熱の材料が設計され、世界中で多様な用途に使われており、用途例としては、電気・電子関係部品、事務機器部品、各種外装材、工業用品などが挙げられる。

【0003】

このように変性PPEは、多種多様な用途、さらに世界各地で使われている近年の状況から、消費される世界各地で生産し、供給していくことが望まれている。

ところで、変性PPEの特性は、ポリフェニレンエーテルと共に主原料として用いられるゴム変性ポリスチレンの特性および変性PPEの製造方法により大きく左右される。

変性PPEにおいて、ゴム変性ポリスチレンとして、1, 4-シス結合を50%以上、1, 2-ビニル結合を10%以下含有するポリブタジエンを用いることが、1, 4-シス結合が少ないポリブタジエンを用いた場合に比較して、優れた組成物特性を有することは従来から知られている（例えば、特許文献1）。

【0004】

しかしながら、一般的には世界各地で比較的容易に入手できるこれらのポリブタジエンを用いたゴム変性ポリスチレンを用いたのでは、熔融混練りにポリブタジエンの劣化により、耐衝撃性や耐薬品性が低下するなどの問題があることから、変性PPEを製造する際の熱履歴を著しく抑制する必要があり、高速回転の押出機を用いて高い剪断速度で大量生産するには制約があった。

近年、ゴム変性ポリスチレンとして、全二重結合の5～70重量%が水素添加された部分水添共役ジエン系ゴムを用いた変性PPEが開発され、該変性PPEが特に熱安定性において優れることが知られている（例えば、特許文献2）。

【0005】

しかしながら、部分水添共役ジエン系ゴムはガラス転移温度が高いため、低温衝撃性において懸念され、また、従来のゴム変性ポリスチレンに比較し、部分水添共役ジエン系ゴムを用いたゴム変性ポリスチレンは、部分水添共役ジエン系ゴムの製造において費用がかかり、結果として変性PPEの製造費用が高くなるという問題もあった。

低温衝撃性を改良するために、ガラス転移温度の低い1, 4-シス結合を90%以上有する共役ジエン系ゴムを用いたゴム変性ポリスチレンと全二重結合の5～70重量%が水素添加された部分水添共役ジエン系ゴムを用いたゴム変性ポリスチレンとを併用することが知られている（例えば、特許文献3）。

【0006】

ところが、やはり1, 4-シス結合を90%以上有する共役ジエン系ゴムの劣化が進むため、変性PPEを製造する際の熱履歴を著しく抑制する必要があり、高速回転の押出機を用いて高い剪断速度で大量生産するのは難しかった。

一方、変性PPEの製造方法としては、押出機、好ましくは二軸押出機を用いて、加熱溶融混練りする方法が一般的である。また、近年は高速回転の大量生産押出機が主流となりつつある。

従来の変性PPEにおいては、一般的にはポリフェニレンエーテル、スチレン系樹脂その他の添加剤を一括供給して比較的低剪断で溶融混練して製造されていた。

【0007】

近年、第一段階として比較的高濃度のポリフェニレンエーテルを含有するポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との中間体組成物を製造し、第二段階として該中間体組成物とスチレン系樹脂を溶融混練して目的とするポリフェニレンエーテル樹脂組成物を製造する技術が提案されている（例えば、特許文献4～7）。

しかしながら、これらの製造方法は、優れた材料特性と安定供給の両立が十分でなく、黒点異物、未溶融物、色おれなどの様々な外観不良、熱滞留安定性、熱暴露性などの実用特性において必ずしも満足できるものではなかった。また、最近の重要な顧客要求であるグローバルスタンダードに合致した材料の供給、即ち、世界各地の顧客拠点で安定して優れた同一特性を有する変性ポリフェニレンエーテルPPEを安定供給することに対しては製造法および組成共に不十分なものであった。

【0008】

【特許文献1】特開昭47-39456号公報

【特許文献2】特開平03-143953号公報

【特許文献3】特開平06-032975号公報

【特許文献4】特開平04-117444号公報

【特許文献5】特開平07-216100号公報

【特許文献6】特開平08-134261号公報

【特許文献7】特開平10-292053号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、黒点異物、未溶融物、色おれなどの様々な外観不良、熱滞留安定性、熱暴露性、低温衝撃性などの実用特性、とくに耐熱劣化特性に優れた変性PPEを安定供給することを可能とする製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の製造方法により、実用特性に優れ、高度に安定した特性を有する変性PPEを安定供給することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

[1] (A) ポリフェニレンエーテルおよび (B) スチレン系樹脂を含有し、且つ該 (B) スチレン系樹脂が1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを少なくとも含むスチレン系樹脂であるポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法であって、第1工程において、(A) ポリフェニレンエーテルと、(B1) 非水素添加のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを除く上記スチレン系樹脂の一部または全部とを溶融混練した後、さらに、第2工程において、(B2) 1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを含む残りのスチレン系樹脂を溶融混練することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[2] (B) スチレン系樹脂が、全二重結合の5～70%が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンと、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンとを含有するスチレン系樹脂であって、第1工程において、(A) ポリフェニレンエーテルと、(B1) 全二重結合の5～70%が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン全量を含む

スチレン系樹脂とを熔融混練することを特徴とする [1] 記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[3] 第2工程において熔融混練する (B2) 1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンの全量を含む残りのスチレン系樹脂が、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン、または該ゴム変性ポリスチレンおよび単独スチレン重合体である [2] 記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[4] 第1工程において、更に (C) リン系難燃剤を、(A) ポリフェニレンエーテルと (B1) スチレン系樹脂の合計量100重量部に対して1~80重量部添加することを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法。

[5] 第2工程において、更に (C) リン系難燃剤および/またはその他の添加剤を加えることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[6] (C) リン系難燃剤としてホスファゼン化合物を用いることを特徴とする [4] または [5] に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[7] 第2工程において、更にポリオレフィン系重合体0.1~5重量部を添加することを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[8] 第2工程において、更にスチレン-ブタジエンブロック共重合体もしくはスチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物0.1~5重量部を添加することを特徴とする [1] ~ [7] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[9] 第1工程の熔融混練後、中間原料ペレットを製造し、該中間原料ペレットを第2工程の熔融混練に用いることを特徴とする [1] ~ [8] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法、

[10] [1] ~ [9] に記載のいずれかの製造方法によって得られたポリフェニレンエーテル樹脂組成物、

[11] 1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンに由来するガラス転移温度が-85℃以下である [11] に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物、である。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、黒点異物、未溶融物、色ぶれなどの様々な外観不良が少なく、熱滞留安定性、熱暴露性、低温衝撃性などの実用特性に優れたポリフェニレンエーテル樹脂組成物を安定的に生産することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、(A) ポリフェニレンエーテルと (B) 1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを少なくとも含むスチレン系樹脂を有するポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法である。

本発明の製造方法において、第1工程は、(A) ポリフェニレンエーテルと、(B1) 非水素添加のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを除くスチレン系樹脂の一部または全部とを熔融混練りして、ポリフェニレンエーテルの未溶融物のない混合物とする工程である。この第1工程において、必要に応じて (C) リン系難燃剤を添加して熔融混練りすることもできる。

【0013】

本発明の製造方法において、第2工程は、第1工程で得られた混合物と、(B2) 1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを含む

、第1工程で用いた残りのスチレン系樹脂とを熔融混練りし、その際必要であれば更に(C)リン系難燃剤を添加し、また必要に応じてその他の添加剤を加えて熔融混練りして最終の本発明の目的物である組成のポリフェニレンエーテル樹脂組成物(以下、最終の変性PPEという。)を得る工程である。

本発明の製造方法においては、図1に示す押出し機を用いて、第1工程と第2工程とを連続的に一台の押出し機で行うこともできるが、第1工程で熔融混練りして中間原料としての混合物を得た後に該混合物からなる中間原料ペレットを得て、さらに第2工程として該中間原料ペレットと、残りのスチレン系樹脂および必要に応じてリン系難燃剤やその他の添加剤とを熔融混練りする逐次製造法で最終の変性PPEを製造することが、いろいろな特性を持った最終の変性PPEの製造に応用できるため好ましい。

【0014】

本発明の製造方法においては、窒素や炭酸ガスなどの不活性ガスを押出し機の原料供給口(図1のF1、F2)に供給して熔融混練りすることが好ましく、得られた変性PPEの黒点異物、熱安定性に対する効果が大きく、特に第1工程において効果的である。

本発明で用いられる(A)ポリフェニレンエーテルとしては、下記の単独重合体または共重合体を挙げることができる。ポリフェニレンエーテルの単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。

【0015】

この中で、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましく、特開昭63-301222号公報等に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテルも好ましく用いられる。

共重合体の例としては、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体あるいは2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等が挙げられる。

【0016】

実用上特に好ましいのは、30℃のクロロホルム溶液で測定した固有粘度が0.3~0.7の範囲、好ましくは0.35~0.6の範囲にあるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルであり、固有粘度の異なる二種以上を用いて分子量分布を広くすることも可能である。

本発明において、第1工程で用いられる(B1)スチレン系樹脂とは、非水素添加のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを除くスチレン系樹脂であり、例えば、スチレン単独重合体、スチレンと共重合可能なビニル化合物との共重合体およびゴム変性ポリスチレンに代表されるグラフト共重合体が挙げられ、これらは単独であっても併用しても良い。最も有用な好ましいゴム変性ポリスチレンは、全二重結合の5~70%が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンである。

【0017】

第1工程においてはゴム変性ポリスチレンを用いないこともできるが、より優れた耐衝撃性を得るためには必要であり、本発明の第1工程で用いられる有用なゴム変性ポリスチレンは、全二重結合の5~70%、好ましくは15~60%、より好ましくは25~45%が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンである。

通常市販されている一般的なゴム変性ポリスチレン、即ち非水素添加のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを第1工程で用いた場合には耐熱劣化特性が劣り、本発明は達成されない。

該ゴム変性ポリスチレンについては、日本特許第2902424号に詳細に記述されている。該ゴム変性ポリスチレンに用いられる部分水添ポリブタジエンは、全二重結合の中、5～70%が水素添加され、しかも1, 2-ビニル結合量が3重量%以下、好ましくは2重量%以下であり、更に未水素添加の1, 4-結合量は30重量%以上であることが望ましい。全二重結合の水素添加率が、5重量%以上であれば、部分水添の効果が十分に発揮される。

【0018】

本発明において、第2工程で用いられる(B2)スチレン系樹脂は、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを少なくとも含むスチレン系樹脂であり、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン以外に、非水添のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン、スチレン単独重合体、スチレンと共重合可能なビニル化合物との共重合体等のスチレン系樹脂と併用しても良い。また、第1工程で用いた部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを、本発明の製造方法の特徴を損なわない範囲であれば、少量含有されていても良い。

【0019】

該ゴム変性ポリスチレンにおいて、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンの含有量は、5～25重量%が好ましく、より好ましくは7～20%であり、特に好ましくは9～15重量%である。一般に、ゴム含量25重量%以上のゴム変性ポリスチレンは商業的には製造し難い。

また、本発明樹脂組成物において、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンの含有量は、要求される機械特性によって異なるが、通常は樹脂組成物100重量部当たり1～80重量部、好ましくは2～70重量部、特に好ましくは3～60重量部である。

【0020】

一般に、ポリブタジエンはブタジエンを重合する際の触媒種等の重合条件によって、ミクロ構造が決まる。1, 4-シス結合が比較的少なく、ビニル結合や1, 4-トランス結合が多いポリブタジエンは熱架橋しやすく、熱安定性に劣るため本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には好ましくない。

1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンは、1, 4-シス結合が多いほど好ましく、一般に市販されている1, 4-シス結合が多いポリブタジエンは、約95%以上の1, 4-シス結合を有しており、特に好ましくは約97%以上の1, 4-シス結合を有しているポリブタジエンである。1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンは、1, 4-シス結合が少ないポリブタジエンに比較してガラス転移点が低いため、それを用いたゴム変性ポリスチレンは耐衝撃性、特に低温衝撃性を向上させるのに優れており、その有用な特性を得るために、本発明の製造方法は極めて優れている。

【0021】

第2工程のスチレン系樹脂としては、前記したように1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンのほかにその他のスチレン系樹脂を併用することができ、例えば耐衝撃性がそれほど必要でない場合には安価なスチレン単独重合体を併用することが経済的に有利である。

本発明の第1工程および第2工程で用いられるゴム変性ポリスチレンは、上記のポリブタジエンゴムの存在下で、スチレンまたはスチレンと該スチレンと共重合可能な化合物とを重合する従来から知られた一般的なゴム変性ポリスチレンの製造方法によって得ることができる。具体的には、スチレンおよび必要に応じて混合されるスチレンと共重合可能な化合物またはその他の溶剤に1～15重量%のポリブタジエンゴムを溶解し、該ゴム溶液をグラフト重合し、さらに未反応の単量体や溶剤を除去することによって製造される。勿

論、上記以外のその他のゴム成分を悪影響及ぼさない範囲で併用することができる。

【0022】

スチレンと共重合可能な化合物としては、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等のスチレン系化合物；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられる。スチレンとともに使用される、共重合可能な化合物の使用量は、スチレンと共重合可能な化合物との合計量に対して20重量%以下が好ましく、さらに好ましくは15重量%以下である。

本発明で用いられるゴム変性ポリスチレンは、分散ゴム粒子の体積平均径が約0.05~3 μ mの範囲が好ましく、1~2 μ mの範囲のものがより好ましい。また、場合によっては、0.05~1.5 μ mのゴム粒子のものと2~4 μ mのゴム粒子のものとを併用することも好ましい。

本発明の(C)リン系難燃剤としては、赤リン、有機リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスホルアミド化合物等が挙げられる。

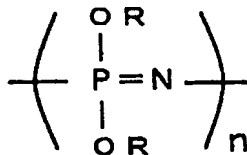
【0023】

有機リン酸エステル化合物の具体例としては、トリフェニルフォスフェート、フェニルビスドデシルホスフェート、フェニルビスネオペンチルホスフェート、フェニルビス(3,5,5'-トリメチルヘキシルホスフェート)、エチルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジ(p-トリル)ホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)p-トリルホスフェート、トリトリルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)フェニルホスフェート、トリ(ノニルフェニル)ホスフェート、ジ(ドデシル)p-トリルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、2-クロロエチルジフェニルホスフェート、p-トリルビス(2,5,5'-トリメチルヘキシル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ビスフェノールA・ビス(ジフェニルホスフェート)、ジフェニル(3-ヒドロキシフェニル)ホスフェート、ビスフェノールA・ビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシン・ビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシン・ビス(ジキシレニルホスフェート)、2-ナフチルジフェニルフォスフェート、1-ナフチルジフェニルフォスフェート、ジ(2-ナフチル)フェニルフォスフェート等が挙げられる。この中で、レゾルシン類およびビスフェノールA類のリン酸エステル化合物は、揮発性、耐熱性面において好ましい。

ホスファゼン化合物は、一般式(I)で示される環状および直鎖状の構造を有するものであるが、環状構造化合物が好ましく、n=3および4の6員環および8員環のフェノキシホスファゼン化合物が特に好ましい。

【0024】

【化1】



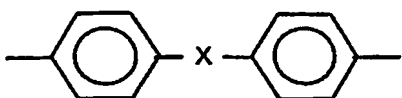
式(I)

(ここで、Rはそれぞれ独立に炭素数1~20の脂肪族基または芳香族基を表し、nは3以上の整数である。)

【0025】

さらに、これらの化合物は、フェニレン基、ビフェニレン基および下記に示す基からなる群より選ばれた架橋基によって架橋されていても良い。

【化2】



(式中、Xは、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{O}-$ を示す。)

【0026】

一般式(I)で示されるホスファゼン化合物は、公知の化合物であり、例えばJames E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West著、"Inorganic Polymers" Pretice-Hall International, Inc., 1992, p61-p140に記載されている。これらホスファゼン化合物を得るための合成例は、特公平3-73590号公報、特開平9-71708号公報、特開平9-183864号公報および特開平11-181429号公報等に開示されている。ホスファゼン化合物は、難燃性、耐熱性面においてより好ましい。

本発明の樹脂組成物には、必要に応じ、(D)難燃助剤として、ドリップ防止剤を含んでいてもよい。このドリップ防止剤とは、燃焼の際に、ドリップ(滴下)を抑制する働きのある添加剤であり、公知のものが使用できる。ドリップ防止剤は、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂(回収スチレン系樹脂、バージン材も含む。)との合計100重量部に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部の範囲で添加される。

【0027】

本発明では、特に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などに代表されるポリフェニレンエーテル系樹脂中でフィブリル構造を形成するものがドリップの抑制効果が高いので好適である。このようなドリップ防止剤が含まれる樹脂組成物は特に難燃性に優れている。このようなポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の中でも、分散性に優れたもの、たとえば水などの溶液にPTFEを乳化分散させたもの、またアクリル酸エステル系樹脂、メタクリル酸エステル系樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂等でPTFEをカプセル化処理したものは、変性PPE樹脂からなる成形体に、よい表面外観を与えるので好ましい。

【0028】

水などの溶液にPTFEを乳化分散させたものの場合、特に制限はないが、PTFEが $1\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径であるものが好ましく、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このようなPTFEとして市販されているものの具体例としては、テフロン(登録商標)30J(商標、三井デュポンフロロケミカル(株))、ポリフロンD-2C(商標、ダイキン化学工業(株))、アフロンAD1(商標、旭硝子(株))などが挙げられる。

また、このようなポリテトラフルオロエチレンは、公知の方法によって製造することができる(米国特許第2393967号明細書参照)。具体的には、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムなどの遊離基触媒を使用して、水性の溶媒中において、 $0.7\sim 7\text{MPa}$ の圧力で、 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 100^\circ\text{C}$ の温度条件のもと、テトラフルオロエチレンを重合させることによって、ポリテトラフルオロエチレンを白色の固体として得ることができる。

【0029】

このようなポリテトラフルオロエチレンは、分子量が10万以上、好ましくは20万~300万程度のものが望ましい。このため、ポリテトラフルオロエチレンが配合された樹脂組成物は、燃焼時のドリップが抑制される。さらに、ポリテトラフルオロエチレンとシリコン樹脂とを併用すると、ポリテトラフルオロエチレンのみを添加したときに比べて、さらにドリップを抑制し、しかも燃焼時間を短くすることができる。

本発明の第1工程における配合割合は、粉状ポリフェニレンエーテルの未溶融物を残さないことと第2工程で色々な組成の最終組成物を得るために重要であり、リン系難燃剤を含まない場合には、粉状ポリフェニレンエーテル/スチレン系樹脂=50~95重量部/

50～5重量部の割合であることが好ましく、より好ましくは粉状ポリフェニレンエーテル／スチレン系樹脂＝55～90重量部／45～10重量部の割合である。リン系難燃剤を含む場合には、粉状ポリフェニレンエーテル／スチレン系樹脂／リン系難燃剤＝50～99重量部／50～1重量部／1～80重量部の割合であることが好ましく、より好ましくは粉状ポリフェニレンエーテル／スチレン系樹脂／リン系難燃剤＝55～95重量部／45～5重量部／2～65重量部の割合である。

【0030】

本発明の第1工程において、リン系難燃剤を添加する位置は特に限定されないが、粉状ポリフェニレンエーテルの未溶融物を発生させないために、粉状ポリフェニレンエーテル（図1のF1から供給）が溶融した後、即ち押出機のパレル途中（図1のL1およびL2）から添加するのが好ましい。

本発明で得られる最終の変性PPEは、第1工程により得られる中間原料ペレットの1種以上を用いて、1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを含むスチレン系樹脂、および必要に応じてリン系難燃剤やその他の添加剤を添加して溶融混練する第2工程を経て得られる。

【0031】

本発明において、さらなる特性の改善のためにその他の添加剤が添加される。その他の添加剤としては、耐衝撃性改善のためにはエラストマー、剛性や寸法性の改善のためには無機充填剤及び強化剤、耐光性改善のためには紫外線吸収剤や光安定剤、熱安定性改善のためには熱安定剤などが挙げられ、必要に応じて適宜添加される。

本発明において得られるポリフェニレンエーテル樹脂組成物、即ち目的とする最終の変性PPEは、使われる用途により各成分の割合は異なり、難燃性を必要としない用途にはポリフェニレンエーテル／スチレン系樹脂＝5～95重量部／95～5重量部、好ましくは10～85重量部／90～15重量部の割合の範囲、難燃性を必要とする用途にはポリフェニレンエーテル／スチレン系樹脂／リン系難燃剤＝5～95重量部／95～5重量部／1～50重量部、好ましくは10～85重量部／90～15重量部／3～35重量部の割合の範囲から耐熱性も加味して適宜決定される。

【0032】

本発明において、第1工程で用いられる好適な押出機は、同方向回転または異方向回転のベント口付き二軸押出機である。押出機スクリューは、ミキシングゾーンを適宜設けた構成とし、回転数は必要な剪断力と押出レートを加味して適宜設定される。第1工程における設定温度は、一般に240～340℃の範囲、好ましくは260～320℃の範囲である。

本発明は、第1工程において、スクリュー直径40mm以上、特にスクリュー直径70mm以上の二軸押出機を用いて、スクリューの周速度50cm/秒以上、特に周速度100cm/秒以上の高速回転、即ち高剪断力で製造されるポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造に有効であり、スクリューの高速回転が可能であるため、生産性を高めることができ、且つ得られた樹脂組成物の特性が優れる。直径40mm未満の小型押出機においては従来の製造方法でも組成物の性能は特に劣るものではないが、生産性が劣り商業的には実用的でない。また、従来の製造方法では、生産性を上げるためにスクリュー回転数を上げたり、大型押出機を用いた場合には、混練りによる発熱が大きく、得られた樹脂組成物の特性の低下を抑制するために、混練り性を向上するためのニーディングディスクの組み込みが制限され、押出レートを落とすなど、結果として、押出機の高さに対して生産性が制約されていた。

【0033】

本発明において、第1工程で得た中間原料ペレットを用いて、二段階の製造方法により製造する場合の第2工程の押出機としては、単軸押出機、同方向回転または異方向回転の二軸押出機いずれも使用可能である。これらの押出機は、ベント口付きがより好ましい。

第2工程においては、第1工程に比べて比較的弱い剪断で十分であり、第2工程における設定温度は、一般に220～300℃の範囲とし、樹脂温度は、好ましくは320℃以

下、より好ましくは300℃以下となるようにスクリュウ構成、回転数、押出温度を設定する。このような温度以下で行なうために熱劣化の少ない優れた樹脂特性の組成物が得られる。

【0034】

本発明の特徴は、第2工程において弱い剪断力の押出機、あるいは剪断力の小さいスクリュウを用いることができ、その結果として樹脂の劣化をきわめて少なくすることで、優れた樹脂特性の組成物を得ることができる。

このようにして製造された本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、ポリブタジエンの熱劣化による、1,4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンに由来するガラス転移点の上昇が小さいため、低いガラス転移点を示す。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の1,4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンに由来するガラス転移温度は好ましくは-85℃以下、より好ましくは-90℃以下である。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、樹脂特性、特に熱的安定性、高温暴露などによる耐熱劣化特性、特に低温での耐衝撃性に優れる。

【0035】

本発明の製造方法は、上記の点において、極めて優れており、商業的にも極めて有益である。

本発明において、ポリブタジエンに由来するガラス転移温度の測定は、後述する実施例に記載の方法で行なった。

本発明において、さらなる特性の改善のために添加されるその他の添加剤としては、耐衝撃性改善のためにはエラストマー、剛性や寸法性の改善のためには無機充填剤及び強化剤、耐光性改善のためには紫外線吸収剤や光安定剤、熱安定性改善のためには熱安定剤などが挙げられ、必要に応じて適宜添加される。

【0036】

本発明の樹脂組成物には、衝撃向上剤としてゴム状重合体を添加できる。ゴム状重合体としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、及びそれらの水素添加物、天然ゴム；ポリイソプレングム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレングム、クロロプレングム、アクリルゴム、イソプレン-イソブチレングム、ポリペンテナマーゴム、及びその他の合成ゴムが挙げられる。このうち、スチレン-ブタジエンブロック共重合体もしくはスチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物が衝撃向上効果の上で好ましい。

ゴム状重合体の添加量は、樹脂組成物100重量部当たり好ましい範囲は0.1～5重量部、より好ましい範囲は0.5～3重量部である。

【0037】

本発明の組成物には、ポリオレフィン系重合体、特にポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ブテン共重合体などを添加してもよく、これらはしばしば射出成形時の金型からの離型性を向上させる役割を果たす。

スチレン-ブタジエンブロック共重合体またはスチレン-イソプレンブロック共重合体、及びそれらの水素添加物とポリオレフィンやオレフィン系共重合体とを併用して添加することは、耐衝撃性と離型性に対する相乗効果が有り特に好ましい。ポリオレフィンやオレフィン系共重合体と併用添加して用いられるゴム状重合体としては、特にスチレンブロックの数平均分子量が15,000以上の、スチレン-ブタジエンブロック共重合体もしくはスチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物が好ましい。ポリオレフィン系重合体の添加量は、樹脂組成物100重量部当たり好ましい範囲は0.1～5重量部、より好ましい範囲は0.5～3重量部である。

【0038】

本発明組成物に対して、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの安定剤を添加して、組成物の熱安定性や耐光性を向上させることができる。

酸化防止剤の具体例としては、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)

プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-tert-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)]アクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール-テトラキス(β -ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げることができる。

【0039】

変性PPEにおいては、酸化亜鉛や硫化亜鉛などの亜鉛化合物も熱安定剤として使われることもある。

紫外線吸収剤、光安定剤の具体例としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げることができる。

【0040】

上記の安定剤以外に、本発明の組成物には必要により、あるいは組成物の特性に悪影響を与えない範囲で、ベンガラ、二酸化チタンなどの顔料；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、などのワックス類；無定形ポリオレフィン、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂を添加しても良い。

本発明の樹脂組成物には、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、軟質炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、クレイ、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナ、水酸化マグネシウム、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ハイドロタルサイト、針状フィラー(ウオラストナイト、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、セプライト、ゾノトライト、ホウ酸アルミニウム)、ガラスビーズ、シリカビーズ、アルミナビーズ、カーボンビーズ、ガラスバルーン、金属系導電性フィラー、非金属製導電性フィラー、カーボン、磁性フィラー、圧電・焦電フィラー、摺動性フィラー、封止材用フィラー、紫外線吸収フィラー、制振用フィラー、導電性フィラー(ケッチェンブラック、アセチレンブラック)等で、ファイバーは、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等を添加し、用途に応じた複合体を得ることができる。

【0041】

また、従来から知られた各種難燃剤や難燃助剤、例えばハロゲン化合物、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の水酸化物、ホウ酸亜鉛化合物、スズ酸亜鉛化合物、三酸化アンチモン、さらにはシリカ、シリカアルミナなどの無機ケイ素化合物、テトラフルオロエチレン系ポリマー、シリコン化合物などを添加して更なる難燃性の向上も可能である。

これらの添加剤は、押出加工時の剪断や熱による劣化を抑制するためにも第2工程において添加することが好ましく、特に繊維状の無機補強剤は第2工程の押出機シリンダーの途中から供給することが繊維の切断を抑制するためにも好ましい。

【実施例】

【0042】

本発明を実施例に基づいて説明する。

【0043】

【製造例1】

部分水添ポリブタジエンの製造

全二重結合の5～70%が水素添加された部分水添ポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンの製造に用いる部分水添ポリブタジエンは、次に述べる方法で製造した。

内容積10リットルの攪拌機、ジャケット付きオートクレーブを反応機として用いて、ブタジエン／*n*-ヘキサン混合液（ブタジエン濃度20重量%）を20リットル／時間で、*n*-ブチルリチウム／*n*-ヘキサン溶液（濃度5重量%）を70ミリリットル／時間で導入し、重合温度110℃でブタジエンの連続重合を実施した。得られた活性重合体をメタノールで失活させ、別の内容積10リットルの攪拌機、ジャケット付きの反応機に重合体溶液8リットルを移し、温度60℃にて、水添触媒としてジ-*p*-トリル-ビス（1-シクロペンタジエニル）チタニウム／シクロヘキサン溶液（濃度1.2ミリモル／リットル）250ミリリットルと、*n*-ブチルリチウム溶液（濃度6ミリモル／リットル）50ミリリットルとを0℃、0.2MPaの水素圧下で混合したものを添加、水素分圧0.3MPaにて60分間反応させた。得られた部分水添重合体溶液は酸化防止剤として、2,6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエンを重合体100重量部当たり0.5重量部添加して溶剤を除去した。メタノール失活後にサンプリングして得た部分水添ポリブタジエンの分析値は表1に示す通りであった。

【0044】

【表1】

溶液粘度（*1） （CPS）	水素添加前のミクロ構造（*2）		水添率（*3） （%）
	1, 2 ビニル結合 （重量%）	1, 4 結合 （重量%）	
70	15	70	30

*1：溶液粘度は、5重量%のスチレン溶液を、25℃下でキャノンフェンスケ型粘度計を用いて測定。

*2：ビニル結合量は、赤外分析法（IR）を用いて測定し、ハンブトン法により算出した。

*3：水素添加率は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて測定した。

【0045】

〔製造例2〕

部分水添ポリブタジエン含有ゴム変性ポリスチレンの製造

製造例1で得られた部分水素添加共役ジエンゴムを以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

ポリブタジエン 8.8重量%

スチレン 78.5重量%

エチルベンゼン 14.0重量%

α -メチルスチレン2量体 0.12重量%

t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 0.03重量%

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73重量%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は約12重量%、ゴムの体積平均粒子径は約1.5 μ m、マトリックスポリスチレンの還元粘度 η_{sp}/c は0.68dl/g（30℃下、0.5g/100mlトルエン溶液）であった。

【0046】

実施例及び比較例においては、特に断らない限りにおいて、下記原材料を用いた。

成分（A）としてのポリフェニレンエーテル（PPE-1）；固有粘度が0.48のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル粉体を用いた。

成分（B1）としての部分水添ポリブタジエン含有ゴム変性ポリスチレン（HIPS-

1) ; 製造例2の部分水添ポリブタジエン変性ポリスチレンを用いた。

成分(B2)としての1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン(HIPS-2) ; 製造例2のゴム変性ポリスチレンの製造例に従って、1, 4-シス結合を約98%有するポリブタジエンを約12重量%含有する、分散ゴム体積平均粒子径約 $1.5\mu\text{m}$ 、マトリックスポリスチレンの還元粘度 η_{sp}/c が 0.70dl/g (30°C 下、 $0.5\text{g}/100\text{ml}$ トルエン溶液)であるゴム変性ポリスチレンを製造して用いた。

【0047】

ゴム非変性のホモポリスチレン(GPPS)として、PSジャパン(株)製、商品名ポリスチレン685を用いた。

成分(C)としてのリン酸エステル難燃剤(BDP) ; 大八化学工業社製、CR741を用いた。

成分(C)としてのホスファゼン化合物(PZ) : 大塚化学(株)製のSPS-100を用いた。

成分(D)としての難燃助剤(PTFE-MB) : PTFEを25重量%含有するアクリレートポリマーとの混合物。三菱レイヨン(株)製、商品名メタブレンA3000を用いた。

【0048】

実施例および比較例で得られた樹脂組成物の特性は、以下の評価方法により評価した。

1) 未溶融物 ; 250°C で圧縮成形して得られた約 $300\times 300\text{mm}$ 、厚み 1mm の平板を用いて真空成形して厚み約 0.05mm のフィルムを作成した。

作成したフィルムの大きさ $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ の範囲に存在する粒状に観察されるポリフェニレンエーテル粉体の未溶融物を目視判定した。粒状物が10個以下の場合は○、10~50見られる場合は△、50個以上見られた場合は×と判定した。

2) 黒点異物 ; $160\times 160\text{mm}$ 、厚み 1mm のプレス金型で、 250°C で圧縮成形した平板の黒点の数を数えた。 $100\mu\text{m}$ 以上を1点/個とし、合計点数50点以下を○、50点以上を△、100点以上を×とした。

【0049】

3) ゴムTg ; ASTM D1238に準拠したメルトインデクサーを用いて、 250°C 、 10kg 荷重で押し出された円柱状の試験片を作成し、(株)オリエンテック社製、RHEOVIBRON DDV=25FP型を用いて、引張り荷重 100gf (約 1N)、加振周波数 35Hz 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件下で引っ張り振動による動的粘弾性挙動を測定した。得られた損失弾性率のピークに相当する温度をガラス転移点Tg($^\circ\text{C}$)とした。

4) アイゾッド衝撃強度 ; ASTM D256に準拠し、射出成形して得られた約 3.2mm 厚みの試験片を用いて、ノッチ付き 23°C 、 -30°C にて測定した。

【0050】

5) 成形安定性 ; 型締め圧 80トン の射出成形機を使用し、加熱シリンダー設定最高温度 290°C で成形した試験片の -30°C のアイゾッド衝撃強度に対する、加熱シリンダー設定最高温度 320°C で成形した試験片の -30°C のアイゾッド衝撃強度の割合(アイゾッド衝撃強度保持率)%で表した。成形サイクルは、約 $60\text{秒}/\text{サイクル}$ で成形した。

6) 耐熱暴露性 ; 型締め圧 80トン の射出成形機を使用し、加熱シリンダー設定最高温度 290°C で成形した試験片の -30°C のアイゾッド衝撃強度に対する、 120°C 空气中で 500時間 暴露した後の -30°C のアイゾッド衝撃強度の割合(アイゾッド衝撃強度保持率)%で表した。射出成形して得られた約 3.2mm 厚みの試験片を用いて、ノッチを入れた後に熱暴露した。

【0051】

7) 耐薬品性 ; 射出成形して得られた約 3.2mm 厚みの試験片を用い、ASTM D638に準拠して引張り強度(TSa)を測定した。一方で、試験片を試験片表面のひずみが1%になる円弧の形状を有するバーに取り付けて、イソプロピルアルコールとシクロ

ヘキサンとの重量比 60/40 の混合液に 23℃ 下に浸して 30 分保持した後、同様に引張強度 (TSb) を測定した。TSb の Tsa に対する割合 (引張強度保持率) % で表した。

8) 荷重撓み温度: ASTM D648 に準拠し、厚み 6.4 mm の試験片を用いて 1.82 MPa の条件にて測定した。

9) 難燃性: UL-94 に準拠し、1.6 mm 厚みの試験片で垂直燃焼試験を評価した。

【0052】

[実施例 1]

実施例 1 において、第 1 工程の押出機は、ウェルナー社製の二軸同方向回転押出機 ZSK-40MC (スクリュウ径 40 mm, バレル数 11, L/D=約 47) を使用した。その押出機のパレル構成は、No. 1 は原料の第 1 供給口、No. 6 および No. 10 はベント口付き、No. 6 と 7 の間および No. 10 と 11 の間に難燃剤注入口、No. 7 および 8 は副供給 (サイドフィード) 口付きとした。また、各ゾーンのパレル温度は、パレル No. 1 は水冷、前段 (パレル No. 2~6) を 290℃、後段 (パレル No. 7~11) を 270℃ に設定した。

【0053】

原料の供給口およびフィーダーホッパーへは窒素を供給し、原料供給ラインの酸素濃度を 2 重量% 以下になるようにした。各原料の押出機への供給は重量式フィーダーを用いた。

ダイのブレードプレートには 100 メッシュのスクリーンを装着、第 1 ベント口は約 900 hPa に真空吸引、第 2 ベント口は閉止、スクリュウ回転数 600 rpm、150 kg/h にて混練り押出を行い、表 2 に示す実施例 1 第 1 工程の CR-1 ペレットを製造した。ダイ出口の溶融樹脂温度は約 350℃ であった。その際安定剤として酸化亜鉛を 0.2 重量部および旭電化工業 (株) 製の アデカスタブ PEP36 を 0.2 重量部添加した。

【0054】

第 2 工程は、表 2 に示す組成に基づき、前記 CR-1 ペレットと HIPS-2 (B2) のほかに、結合スチレン 60 重量%、数平均分子量約 8 万の水添ブロック SBR (HTR) 1 重量部と MFR0.5 (ASTM D1238, 190℃, 2.16 kg) の低密度ポリエチレン (PE) 1 重量部を混合し、スクリュウ径 50 mm (ベント口付き、3 段ダルメージ付き) の単軸押出機を用い、シリンダー最高設定温度 290℃、ダイプレートには 100 メッシュのスクリーンを装着、ベント口は約 900 hPa に真空吸引、スクリュウ回転数 300 rpm、100 kg/h にて混練り押出を行い、樹脂組成物ペレットを得た。その際のダイ出口の溶融樹脂温度は、約 300℃ であった。

アイゾッド衝撃強度は、型締め圧 80 トンの射出成形機を使用し、加熱シリンダー設定最高温度 290℃ で成形した試験片により測定した。その他の特性は、前記評価方法により測定し、表 2 の結果を得た。

【0055】

[比較例 1]

実施例 1 の第 1 工程の押出機を用い、実施例 1 と同一組成の成分を第 1 供給口から一括供給して、樹脂組成物を 1 段で製造した。設定温度、スクリーン、スクリュウ回転数、押出レートは実施例 1 と同一押出条件にて混練り押出を行い、樹脂組成物ペレットを得た。

実施例 1 と同様に組成物特性を評価し、表 2 の結果を得た。

【0056】

[比較例 2]

比較例 2 において、部分水添ポリブタジエン含有ゴム変性ポリスチレン (HIPS-1) を全て 1, 4-シス結合を 90% 以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレン (HIPS-2) に変更し、比較例 2 と同一の操作を行い、表 2 に示す結果を得た。

【0057】

[実施例2および3]

実施例1の第1工程と同一押出条件にて、さらに液状リン酸エステル難燃剤BDPを第1および第2注入口から半量ずつ分割して供給してCR-2およびCR-3のペレットを得た。第2工程は実施例1と同様の操作により表2の実施例2および3に示した組成物を製造し、実施例1と同様に組成物特性を評価し、表2の結果を得た。

【0058】

[実施例4]

実施例2の第1工程で得たCR-2および実施例3の第1工程で得たCR-3とを40/60の重量比で混合して、実施例1の第2工程の操作により、表2の実施例4に示した組成物を製造し、実施例1と同様に組成物特性を評価し、表2の結果を得た。

【0059】

[比較例3]

実施例1の第1工程の押出機を用い、実施例2と同一組成の樹脂成分を第1供給口から一括供給、および液状リン酸エステル難燃剤BDPを第1および第2注入口から半量ずつ分割して供給し、樹脂組成物を1段で製造した。設定温度、スクリーン、スクリュ回転数、押出レートは実施例1と同一押出条件にて混練り押出を行い、樹脂組成物ペレットを得た。

実施例1と同様に組成物特性を評価し、表2の結果を得た。

【0060】

[実施例5]

実施例1の第1工程の押出機を用い、PPE-1、HIPS-1およびGPPSの樹脂成分を第1供給口から供給、HIPS-2、HTRおよびPEを第2供給口から供給し、表3に示す実施例1と同一組成の樹脂組成物を1段で製造した。設定温度、スクリーン、スクリュ回転数、押出レートは実施例1と同一押出条件にて混練り押出を行い、樹脂組成物ペレットを得た。

実施例1と同様に組成物特性を評価し、表3の結果を得た。

【0061】

[実施例6、7]

実施例1の第1工程の押出機を用い、それぞれ表4に示す組成の第1工程CR-4およびCR-5の樹脂ペレットを製造した。設定温度、スクリーン、スクリュ回転数、押出レートは実施例1と同一押出条件とした。第2工程は、ウェルナー社製の二軸同方向回転押出機ZSK-40（スクリュ径40mm、バレル数9、L/D=約37）を使用し、シリンダー最高設定温度290℃、ダイプレートには100メッシュのスクリーンを装着、ベント口は約900hPaに真空吸引、スクリュ回転数250rpm、100kg/hrにて混練り押出を行った。第2工程の組成は、前記CR-4またはCR-5ペレットを用い、表4に示す組成で混合した後、押出機に供給した。ただし、実施例6においては、リン酸エステル難燃剤BDPをバレル途中から圧入添加した。

得られた組成物を実施例1同様に成形し、前記の評価条件にて特性評価し、表4の結果を得た。

【0062】

【表 2】

製造方法			2段法(2段階工程)押出				1段法・一括供給押出		
			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
第1工程 配合 (重量部)	成分	フィード位置	CR-1	CR-2	CR-3	CR-2/CR-3			
	PPE-1(A)	F1	40	60	38	(47)	40	40	60
	HIPS-1(B1)	F1 & F2	15	15	10	(12)	15		15
	HIPS-2	F1					40	50	15
	GPPS(B1)	F1	5		5	(3)	5	10	10
	BDP(C)	L1 & L2		10	15	(13)			10
	HTR						1	1	1.5
第2工程 配合 (重量部)	PE						1	1	2
	成分重量比	A/B1 (A+B1)/C	67/33 —	80/20 100/13.3	73/27 100/28.3				
	HIPS-2(B2)		40	15	32	25			
	GPPS(B2)								
	PTFE-MB(D)				1				
	HTR		1	1.5	1.5	1.5			
	PE		1	2	1.5	1.5			
組成物 特性	項目	単位							
	未溶融物	—	○	○	○	○	△	△	○
	黒点異物	—	○	○	○	○	○	○	△
	ゴム Tg	℃	95	95	—	—	83	83	82
	アイソット衝撃強度								
	23℃	J/m	205	150	148	144	180	175	138
	-30℃	J/m	115	85	80	82	95	90	70
	成形安定性	%	66	65	—	—	45	36	35
	耐熱暴露性	%	50	48	—	—	32	28	26
	耐薬品性	%	88	—	—	—	75	65	—

【0063】

【表 3】

製造方法		1段法・分割供給押出	
		実施例5	
配 合 (重量部)	成分	フィード位置	CR-1
	PPE(A-1)	F1	40
	HIPS-1(B1)	F1	15
	HIPS-2		
	GPPS(B1)	F1	5
	HIPS-2(B2)	F2	40
	HTR	F2	1
組成物 特性	PE	F2	1
	項目	単位	
	未溶融物		○
	黒点異物		○
	ゴム Tg	℃	92
	アイソット衝撃強度		
	23℃	J/m	195
	-30℃	J/m	105
	成形安定性	%	60
	耐熱暴露性	%	45
	耐薬品性	%	88

【0064】

【表 4】

製造方法			2段法(2段階工程)押出	
			実施例7	実施例8
第1工程 配合 (重量部)	成分	フィード位置	CR-5	CR-5
	PPE-1(A)	F1	60	60
	HIPS-1(B1)	F1 & F2	15	15
	GPPS(B1)	F1	10	10
	BDP(C)	L2		
成分重量比			A/B1 (A+B1)/C	71/29 100/5.9
第2工程 配合 (重量部)	HIPS-2(B2)	(途中添加)	15	15
	BDP(C2)		13	
	PZ(C2)			13
	HTR		1	1
	PE		1	1
組成物 特性	項目	単位		
	未溶融物	—	○	○
	黒点異物	—	○	○
	アイゾット衝撃強度			
	23℃	J/m	130	140
	-30℃	J/m	72	80
	成形安定性	%	62	68
	耐熱暴露性	%	45	52
	荷重撓み温度	℃	112	117
	難燃性	—	V-1	V-0

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の製造方法は、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の商業的生産に利用できる。また、それから得られた変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、射出成形、押出成形、シート・フィルム成形、発泡成形およびその他の成形加工技術を組み合わせた加工方法により実用品に加工でき、各種電気・電子部材、各種自動車部材、各種事務機部材、住宅・各種配管・配線等工業部材、光学機器部材、各種屋外部材など、幅広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】 実施例および比較例で使用了二軸押出機の概略説明図である。

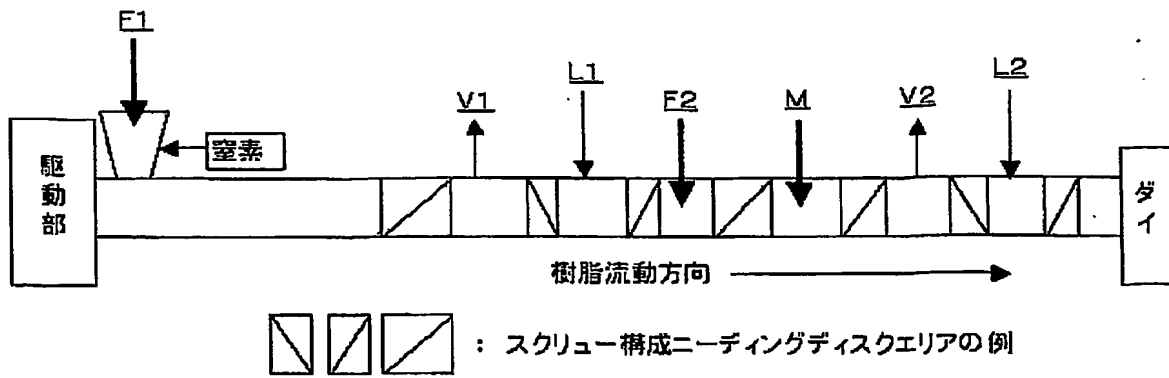
【符号の説明】

【0067】

- F1: 原料第1供給口(トップフィード口)
- F2: 原料第2供給口(サイドフィード口)
- L1: 液状難燃剤第1添加口(圧入ノズル)
- L2: 液状難燃剤第2添加口(圧入ノズル)
- V1: 第1ベント口
- V2: 第2ベント口
- M: 無機フィラー供給口

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 黒点異物、未溶融物、色ぶれなどの様々な外観不良、熱滞留安定性、熱暴露性、低温衝撃性などの実用特性、とくに耐熱劣化特性に優れた変性PPEを安定供給することを可能とする製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリフェニレンエーテルおよび(B) スチレン系樹脂を含有し、且つ該(B) スチレン系樹脂が1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを少なくとも含むスチレン系樹脂であるポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法であって、第1工程において、(A) ポリフェニレンエーテルと、(B1) 非水素添加のポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを除く上記スチレン系樹脂の一部または全部とを熔融混練した後、さらに、第2工程において、(B2) 1, 4-シス結合を90%以上有するポリブタジエンを含有するゴム変性ポリスチレンを含む残りのスチレン系樹脂を熔融混練するポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造方法および該製造法によって得られたポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-340199
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 3 - 3 4 0 1 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 1 月 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
氏 名	旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 4 0 1 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号
氏 名	旭化成ケミカルズ株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/014371

International filing date: 30 September 2004 (30.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-340199
Filing date: 30 September 2003 (30.09.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse